

SILVER HALIDE COLOR PHOTOSENSITIVE MATERIAL

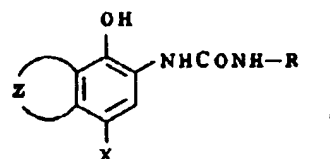
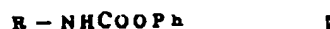
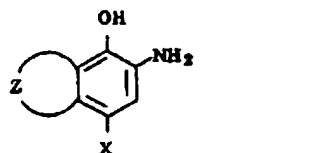
[71] Applicant: FUJI PHOTO FILM CO

[72] Inventors: AOKI KOZO

[21] Application No.: JP58037905

[22] Filed: 19830308

[43] Published: 19840917

[Go to Fulltext](#)

[57] Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled material superior in fastness and reproducibility of a color image by forming a silver halide emulsion layer contg. a specified cyan dye forming coupler on a support. CONSTITUTION: A cyan dye forming coupler of formula IV is obtained by reacting amine of formula I (X is a group releasable upon the oxidation coupling reaction with a developing agent and Z is a nonmetallic atomic group forming a 5-6-membered ring having at least one hetero atom) with a corresponding isocyanate of formula II or a phenylurethane of formula III (R is optionally substd. alkyl, aryl, or heterocyclic) in the presence or absence of a basic catalyst at 60-120°C. Then, a support is coated with a red sensitive silver halide emulsion layer contg. said coupler in an amt. of 2×10^{-3} to 5×10^{-1} mol per mole of silver halide, a green sensitive silver halide emulsion layer contg. a magenta forming coupler, and a blue sensitive silver halide emulsion layer contg. a yellow forming coupler. COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

[51] Int'l Class: G03C00734 C07D20934 C07D21522 C07D23526
 C07D23980 C07D26358 C07D26518 C07D26536 C07D40112 C07D41312
 C07D41712

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—164554

⑬ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和59年(1984) 9 月17日
G 03 C 7/34		7265—2H	
# C 07 D 209/34		7132—4C	発明の数 1
215/22		6738—4C	審査請求 未請求
235/26		7133—4C	
239/80		6970—4C	
263/58		7330—4C	
265/18		7330—4C	
265/36		7330 4C	
401/12		7431—4C	
413/12		7431—4C	
417/12		7431—4C	

(全 12 頁)

⑮ ハロゲン化銀カラー写真感光材料

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑯ 特 願 昭58—37905

⑰ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社

⑱ 出 願 昭58(1983) 3 月 8 日

南足柄市中沼210番地

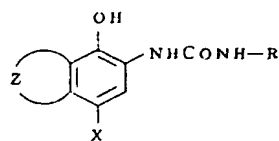
⑲ 発 明 者 青木幸三

明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光
材料

2. 特許請求の範囲

下記一般式〔I〕で表わされるシアン色素形成
カプラーを含有することを特徴とするハロゲン化
銀カラー写真感光材料。



一般式〔I〕

式中Rは直接もしくは無直接のアルキル基、ア
リール基、ヘテロ環基を表わし、Xは現像主薬と
の酸化カップリング反応で離脱しうる基を表わし、
Zは5ないし6員環を形成する少なくとも1個の
ヘテロ原子を含む非金属原子群を表わす。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規シアン色素形成カプラーを含有す

るカラー写真感光材料に関するものである。

ハロゲン化銀写真感光材料に露光を与えたあと
発色現像することにより誘化された芳香族一級ア
ミン現像主薬と色素形成カプラーとが反応し色画
像が形成される。一般に、この方法においては、
減色法による色再現法が便われ、青、緑、赤を再
現するためには、それぞれ補色の関係にあるイエ
ロー、マゼンタ、シアンの色画像が形成される。
シアン色画像形成カプラーとして、フェノール類
あるいはナフトール類が多く用いられている。と
ころが従来用いられているフェノール類およびナ
フトール類から得られる色画像の保存性には幾つ
かの問題点が残されていた。例えば米国特許2,
367,531および2,323,730号明細
書に記載の2-アシルアミノフェノールシアンカ
プラーより得られる色画像は、一般に耐光性が
劣り、米国特許2,369,929および2,772,
162号明細書に記載の2,5-ジアシル
アミノフェノールシアンカプラーより得られる色
画像は一般に光解率が劣り、ノビドロキシ-

2-ナフトミドシアンカブラーは、一般に光および熱安定性の両面で十分である。

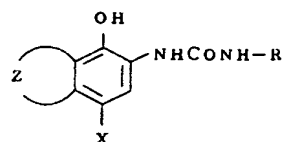
米国特許4, 124, 396号および特開昭57-155, 538号、特開昭57-157, 246号などの明細書に記載されている2, 5-ジアシルアミノフェノールシアンカブラーおよび米国特許4, 333, 999号に記載などに記載されている2-ウレイド-5-アシルアミノフェノールシアンカブラーは、それらより生成する色画像の光に対する感度性がよくない。一方、特開昭56-104, 333号に記載の5-ヒドロキシ-6-アシルアミノカルボキシルシアンカブラーは光および熱安定性の面ではすぐれたものであるが形成される色像の分光吸収特性がカラー写真の色再現上好ましいものはない。

本発明は、シアン色素形成カブラーに関して、これらの色像の感度性および色再現上の欠点を改良した、カラー写真感光材料を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、酸化力の弱い漂白

液（例えばEDTA鉄(III)Na塩又はNH₄塩を含む漂白液）あるいは疲労した漂白液で処理をした場合の感度低下がほとんどないカブラーを提供することにある。

本発明の目的は次の一般式〔I〕により示されるカブラーにより達成される。



一般式〔I〕

式中、Rは炭素数1〜22の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6〜30の置換もしくは無置換のアリール基、ヘテロ環基を表わし、Xは現像主薬との酸化カップリング反応で離脱しうる基を表わし、Zは5ないし6員環を形成する少なくとも1個のヘテロ原子を含む非金属原子群を表わす。

一般式〔I〕において上記R、X、Zについて

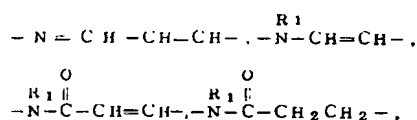
詳述する一般式〔I〕においてRは炭素数1〜22のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、オクチル基、オクタデシル基など）、アリール基（例えばフェニル基、ナフチル基）、ヘテロ環基（例えば、ピリジル基、ピリミジル基、イミダゾイル基、ジアゾイル基、チアジアゾイル基などでベンゼン環、ナフタレン環などと縮合していてもよく、縮合環のときは、ヘテロ環で縮合していてもよく、ベンゼン環、ナフタレン環などで縮合していてもよい）を表わし、これらは、アルキル基（例えばメチル基、tertオクチル基、トリフルオロメチル基など）、アリール基（例としては上記したものと同じ）、ヘテロ環基（例としては上記したものと同じ）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、ドデシルオキシ基、2-メトキシエトキシ基など）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基、2, 4-ジ-tert-ブチルフェノキシ基、ナフチル基など）、カルボキシ基、カルボニル基、（例えば、アセチル基、テトラデカノイル基、ベンゾイル基など）、エステル基（例えば、メチル

シカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシブトキシスルホニル基、トルエンスルホニルオキシ基など）、アミド基（例えば、アセチルアミノ基、エチルカルバモイル基、メタンスルホニルアミド基、ブチルスルファモイル基など）、イミド基（例えば、サクシニイミド基、ヒダントイニル基など）、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、フェニルスルホニル基など）、チオ基（例えば、エチルチオ基、ドデシルチオ基、フェニルチオ基など）、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子から造られた置換基で置換していてもよい。

一般式〔I〕においてXは水素原子である他、Xで表わされる離脱基としてはハロゲン原子（例えば、弗素原子、塩素原子、臭素原子など）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、ドデシルオキシ基、メトキシエチルカルバモイルメトキシ基、メチルスルホニルエトキシ基など）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、4-カルボキシフェノキシ基など）、

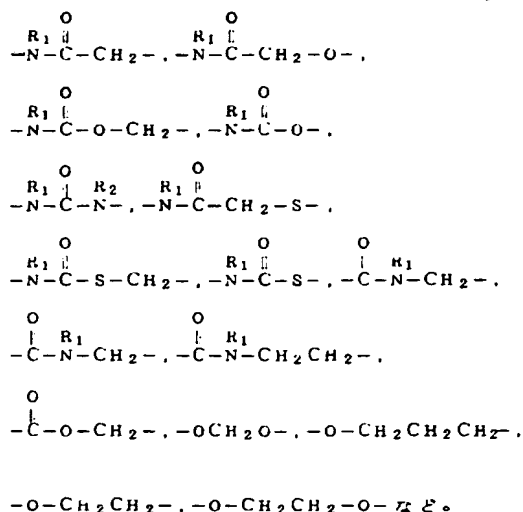
アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基など)、スルホニルオキシ基(例えば、メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基など)、アミド基(例えば、ジクロロアセチルアミノ基、ヘptaフルオロブチルアミノ基、メタンスルホンアミノ基など)、オキソカルボニルオキシ基(例えば、エトキシカルボニルオキシ基、ベンゾルオキシカルボニルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基など)およびイミド基(例えば、スクシンイミド基、ヒダトイニル基など)などが挙げられる。

一般式〔I〕においてZは少なくとも1個のヘテロ原子を含むよいし6員環を形成する非金属原子群であり、例えば次のようなものが挙げられる。



アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基など)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル基、イミダゾイル基など)、オキシ基(例えば、メトキシ基、ドテシルオキシ基、2-メトキシオキシ基、フェノキシ基など)、カルボニル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基など)、エステル基(例えば、メトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、ブトキシスルホニル基、トルエンスルホンアミド基など)、アミド基(例えば、アセチルアミノ基、エチルカルバモイル基、メタンスルホンアミド基、ブチルスルファモイル基など)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、フェニルスルホニル基など)、チオ基(例えば、エチルチオ基、ドテシルチオ基など)シアノ基、ハロゲン原子から選ばれた置換基で置換していてもよい。

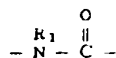
一般式〔I〕において好ましいRは置換アルキル基、置換アリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基であり、置換アリール基、置換もしくは



ここでR₁は水素原子、アルキル基又はアリール基を被わし、-CH₂-で表わすメチレン基および-CH=で表わすメチン基には水素原子の代りにアルキル基(例えば、メチル基、ブチル基、ペプタデシル基、トリフルオロメチル基など)、

無置換のヘテロ環基が更に好ましい。

一般式〔I〕において好ましいZは、

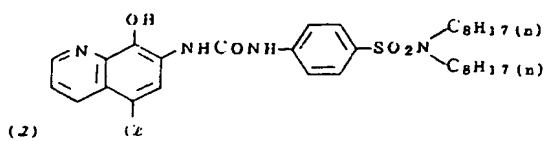


の部分構造を持つ二価の基であり、窒素原子がウレイド基のp位についたものが更に好ましい。

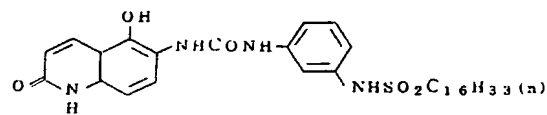
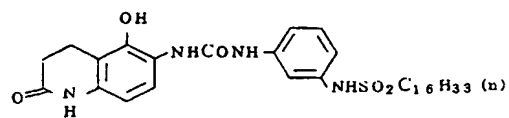
本発明に係るカプラー(以下本発明のカプラーと記す)は、一般式〔I〕で示すように、フェノール基の2位と3位で環を形成し、6位にウレイド基を有することにより、後で述べる実施例に示すように色画像の鮮明および光感度性が良くなるおかつカラー写真の色再現上好ましい分光吸収特性を持つという性質が有するようになったものであり、明記特許の内容からは制限されることのできなかったものである。

本発明の範囲に含まれるカプラーを以下に例示するがこれらに限定されるものではない。

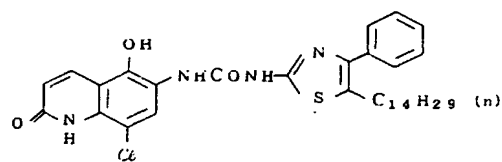
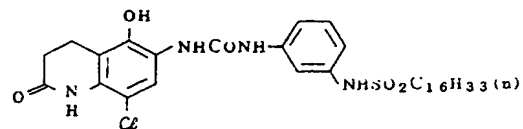
(1)



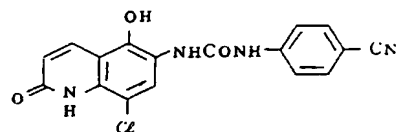
(4)



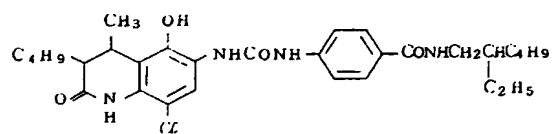
(5)



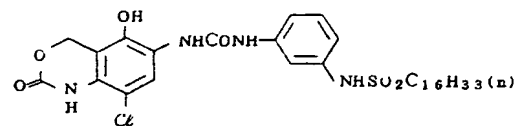
(6)



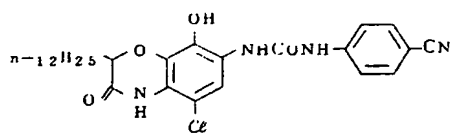
(7)



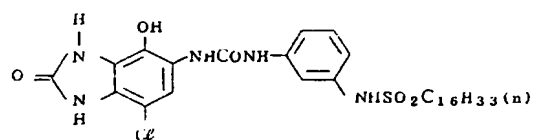
(10)



(8)



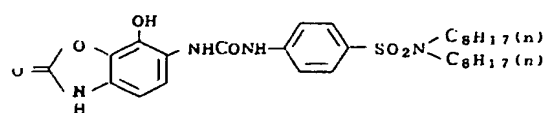
(11)



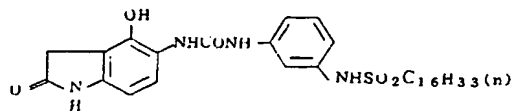
(9)



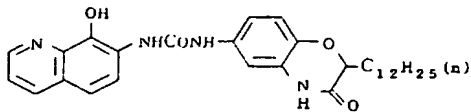
(12)



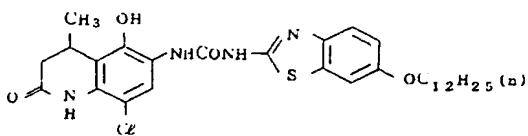
(13)



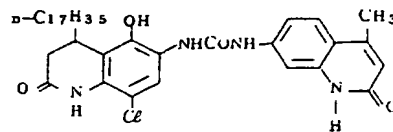
(14)



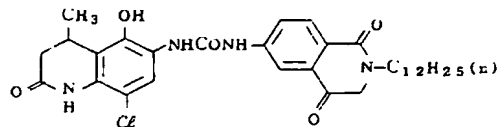
(15)



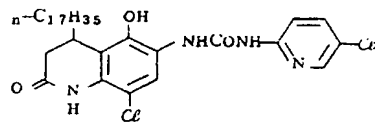
(16)



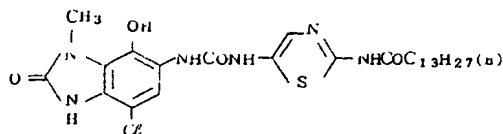
(17)



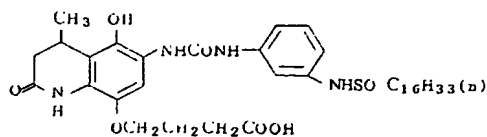
(18)



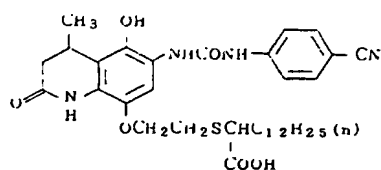
(19)



(20)

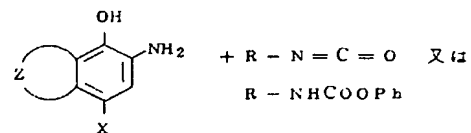


(21)

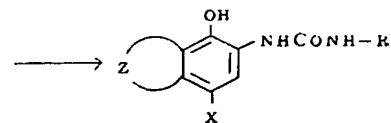


本発明のカプラーは次に述べる方法で合成できる。

すなわち一般式〔Ⅱ〕で示されるアミンと対応するイソシアネート ($R-N=C=O$) 又はフェニルウレタン ($R-NHCOOPh$) とを無触媒又は塩基性触媒の存在下に $60^{\circ}C \sim 160^{\circ}C$ に加熱することによつて一般式〔Ⅰ〕で示されるカプラーが合成できる。



一般式〔Ⅱ〕



一般式〔Ⅰ〕

このとき使用できる溶媒は如々のものを使えるが非プロトン性溶媒(例えばトルエン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドなど)が好ましい。反応試薬としてフェニルウレタンを用いた場合には塩基性触媒を用いると好ましく、その例としてイミダゾール、トリエチルアミン、ピリジンなどが挙げられる。

次に具体的な合成例を以下に示すが他のカプラーも同様にして合成できる。

合成例1、例示カプラー(4)の合成

m-ニトロアニリン27.6gをアセトニトリル150mlとピリジン24mlに加え;氷冷下、ヘキサデカンスルホンクロライド7.8gを少しずつ加えた。添加後、室温で6時間攪拌後26mlの塩酸を含む氷水中にあげ析出した結晶をろ過したところ77gあつた。この結晶をエタノール500mlに懸濁させ、一サジのパラジウム炭素を触媒にオートクレープ中接触還元を行なつた。触媒を除去し、溶媒を減圧で留去した残渣をテトラヒドロフラン400mlにとかしピリジン23mlを加

え氷冷下クロロギ酸フェニル31.3gを添加した。氷冷下30分攪拌したのち、水にあげ塩酸で中和するとm-フェノキシカルボニルアミノフェニルヘキサデシルスルホンアミド82gが結晶として得られた。

ここで得た結晶51.6gと6-アミノ-5-ヒドロキシ-3,4-ジヒドロカルボステリル16gをアセトニトリルに懸濁させ加熱還流下トリエチルアミン2mlを添加した。回流後6時間加熱攪拌したのち冷却した。反応混合物に酢酸エチルを加え2回水洗したのち減圧下残渣を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトで精製したのち酢酸エチル-アセトニトリルより再結晶して融点166-172°Cの目的カプラー(4)を25g得た。

元素分析値C:65.71, H:7.81, N:8.45%

計算値C:65.95, H:7.96, N:8.24%

本発明のカプラーは公知の方法でハロゲン化銀乳剤層に導入できる。そのとき本発明のカプラーと共に導入できるカプラー、溶剤、紫外線吸収剤、

結合剤、保護コロイド、カブリ防止剤、混色防止剤、退色防止剤、増感色素、染料漂白剤など、ならびにハロゲン化銀感光材料の形成法(写真乳剤の形成法、カプラー等の導入法、支持体、各感光層の腐蝕成など)ならびに写真処理などについては、Research Disclosure、1978年、12月、頁目17643(Industrial Opportunities Ltd, UK)、特開昭56-65134号ならびに特開昭56-104,333号明細書に記載または引用の文献に記載された物質ならびに方法を用いることができる。

本発明のカプラーの添加量は、一般に乳剤層100gあたり2×10⁻³モルないし5×10⁻¹モル、好ましくは1×10⁻²モルないし5×10⁻¹モルである。

本発明を用いて作られた写真乳剤には本発明以外の色像形成カプラー、を含んでもよい。カプラーは分子中にバラスト基とよばれる疎水基を有する非活性のものが望ましい。カプラーは鈉イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよ

い。また色補正の効果をもつカラーカプラー、あるいは現像にともなつて現像抑制剤を放出するカプラー(いわゆるDIRカプラー)を含んでもよい。カプラーはカップリング反応の生成物が無色であるようなカプラーでもよい。

黄色発色カプラーとしては公知の閉鎖ケトメチレン系カプラーを用いることができる。これらのうちベンゾイルアセトアニリド系及びヒパロイルアセトアニリド系化合物は有利である。用い得る黄色発色カプラーの具体例は米国特許2,875,057号。同3,265,506号。同3,408,194号。同3,551,155号。同3,582,322号。同3,725,072号。同3,891,445号。西独特許1,547,868号。西独出願公開2,219,917号。同2,261,361号。同2,414,006号。英特許1,425,020号。特公昭51-10783号。特開昭47-26133号。同48-73147号。同51-102636号。同50-6341号。同50-123342号。同5

特開昭59-164554 (7)

0-130442号、同51-21827号、同50-87650号、同52-82424号、同52-115219号などに記載されたものである。

マゼンタ発色カブラーとしてはピラゾロン系化合物、インダゾロン系化合物、シアノアセチル化合物などを用いることができ、特にピラゾロン系化合物は有利である。用い得るマゼンタ発色カブラーの具体例は、米国特許2,600,788号、同2,983,608号、同3,062,633号、同3,127,269号、同3,311,476号、同3,419,391号、同3,519,429号、同3,538,319号、同3,584,322号、同3,615,506号、同3,834,908号、同3,891,445号、西独特許1,810,464号、西独特許出版(O L S)2,408,665号、同2,417,945号、同2,418,959号、同2,424,467号、特公昭40-6031号、特開昭51-20826号、同52-58922号、同49

-129538号、同49-74027号、同50-159336号、同52-42121号、同49-74028号、同50-60233号、同51-26541号、同53-55122号などに記載のものである。

シアン発色カブラーとしてはフェノール系化合物、ナフトール系化合物などを用いることができる。その具体例は米国特許2,369,929号、同2,434,272号、同2,474,293号、同2,521,908号、同2,895,826号、同3,034,892号、同3,311,476号、同3,458,315号、同3,476,563号、同3,583,971号、同3,591,383号、同3,767,411号、同4,004,929号、西独特許出版(O L S)2,414,830号、同2,454,329号、特開昭48-59838号、同51-26034号、同48-5055号、同51-146828号、同52-69624号、同52-90932号に記載のものである。

カラーD・カブラーとしては例えば米国特許3,476,560号、同2,521,908号、同3,034,892号、特公昭44-2016号、同38-22335号、同42-11304号、同44-52461号、特開昭51-26034号明細書、同52-42121号明細書、西独特許出版(O L S)2,418,959号に記載のものを使用できる。

D I R カブラーとしては、たとえば米国特許3,227,554号、同3,617,291号、同3,701,783号、同3,790,384号、同3,632,345号、西独特許出版(O L S)2,414,006号、同2,454,301号、同2,454,329号、英国特許953,454号、特開昭52-69624号、同49-122335号、特公昭51-16141号に記載されたものが使用できる。

D I R カブラー以外に、現像にともなつて現像抑制剤を放出する化合物を、感光材料中に含んでもよく、例えば米国特許3,297,445号、

同3,379,529号、西独特許出版(O L S)2,417,914号、特開昭52-15271号、特開昭53-9116号に記載のものが使用できる。

上記のカブラーは同一層に二種以上含むこともできる。同一の化合物を異なる2つ以上の層に含んでもよい。

上記のカブラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法たとえば米国特許2,322,027号に記載の方法などが用いられる。たとえばフタル酸アルキルエステル(ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど)、リン酸エステル(ジフェニルフオスフェート、トリフェニルフオスフェート、トリクレチルフオスフェート、ジオクチルブチルフオスフェート)、クエン酸エステル(たとえばアセチルクエン酸トリブチル)、安息香酸エステル(たとえば安息香酸オクチル)、アルキルアミド(たとえばジエチラウリルアミド)、脂肪酸エステル類(たとえばジブトキシエチルサクシネート、ジオクチルアゼレート)など、

または融点約30℃乃至150℃の有機溶媒、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチルのとき低級アルコールアセテート、フロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記の前部点有機溶媒と後部点有機溶媒とを混合して用いてもよい。

また特公開51-39853、特開昭51-59943に記載されている塩化合物による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルホン酸のとき酸基を有する場合、アルカリを溶解剤として親水性コロイド中に導入される。

本発明を用いて作られる感光材料には親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでよい。たとえばアリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物(たとえば米国特許3,533,794号に記載のもの)、4-チアゾリドン化合物(たとえば米国特許3,314,794号、同3,352,

682号に記載のもの)、ベンゾフェノン化合物(たとえば特開昭46-2784号に記載のもの)、ケイヒ酸エステル化合物(たとえば米国特許3,705,805号、同3,707,375号に記載のもの)、ブタジエン化合物(たとえば米国特許4,045,229号に記載のもの)あるいはベンゾオキシゾール化合物(たとえば米国特許3,700,455号に記載のもの)を用いることができる。さらに米国特許3,499,762号、特開昭54-48533号に記載のものも用いることができる。紫外線吸収剤のカプラー(たとえばターナフトール系のシアン色素形成カプラー)や紫外線吸収剤のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に塗布されてもよい。

本発明の写真感光材料の写真乳剤層には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、例えばポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフォリン類、四級アンモニウ

ム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体、3-ピラゾリドン類等を含んでもよい。例えば米国特許2,400,532号、同2,423,549号、同2,716,062号、同3,617,280号、同3,772,021号、同3,808,003号、英国特許1,488,991号等に記載されたものを用いることができる。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素がその他によつて分光増感されてよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホログラフシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素、およびヘミオキサゾール色素が包含される。特に有用な色素はシアニン色素、メロシアニン色素および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には塩溶性誘導体としてシアニン色素類に通常利用される移のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン移、オキサゾリン移、チアゾリン移、ピロール移、オキサゾ

ール移、チアゾール移、セレナゾール移、イミダゾール移、テトラゾール移、ビリジン移など；これらの移は脂環式炭化水素環が融合した移；およびこれらの移は芳香族炭化水素環が融合した移すなわち、インドレニン移、ベンズインドレニン移、インドール移、ベンズオキサゾール移、ナフトオキサゾール移、ベンゾチアゾール移、ナフトチアゾール移、ベンズセレナゾール移、ベンズイミダゾール移、キノリン移などが適用できる。これらの移は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する移として、ピラゾリン-5-オン移、チオヒダントイン移、2-チオオキサゾリン-2,4-ジオン移、チアゾリン-2,4-ジオン移、ローダニン移、チオバルビツール酸移などの5~6員異頭環移を適用することができる。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に強色増感の目的でしばしば用いられる。

本発明を用いて作られた感光材料には親水性コロイド形にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有してよい。このような染料にはオキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチリル染料、メロシヤニン染料、シアニン染料及びアゾ染料が包含される。中でもオキソノール染料、ヘミオキソノール染料及びメロシヤニン染料が有用である。

本発明を用いてつくられる感光材料において、写真乳剤のその他の親水性コロイド層には、スチルベン系、トリアゾン系、オキサゾール系、あるいはクマリン系などの増白剤を含んでもよい。これらは水溶性のものでよく、また水不溶性の増白剤を分散物の形で用いてもよい。

本発明を実施するに際して下記の公知の退色防止剤を併用することもでき、また本発明を用いる色安定剤は単独または2種以上併用することもできる。公知の退色防止剤としては、例えば、米国特許2,360,290号、同2,418,613号、同2,675,314号、同2,701,

197号、同2,704,713号、同2,728,659号、同2,732,300号、同2,735,765号、同2,710,801号、同2,816,028号、英特許1,363,921号、等に記載されたハイドロキノン誘導体、米国特許3,457,079号、同3,069,262号、等に記載された没食子酸誘導体、米国特許2,735,765号、同3,698,909号、特公昭49-20977号、同52-6623号に記載されたp-アルコキシフェノール類、米国特許3,432,300号、同3,573,050号、同3,574,627号、同3,764,337号、特開昭52-35633号、同52-147434号、同52-152225号に記載されたp-オキシフェノール誘導体、米国特許3,700,455号に記載のビスフェノール類等がある。

本発明を用いて作られる感光材料は色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸

誘導体などを含有してもよく、その具体例は米国特許2,360,290号、同2,336,377号、同2,403,721号、同2,418,613号、同2,675,314号、同2,701,197号、同2,704,713号、同2,728,659号、同2,732,300号、同2,735,765号、特開昭50-92988号、同50-92989号、同50-93928号、同50-110337号、同52-146235号、特公昭50-23813号等に記載されている。

本発明は支持体上に少なくとも2つの異なる感光層度を有する多色写真材料にも適用できる。多色天然色写真材料は、通常支持体上に感光性乳剤層、敏感性乳剤層、および有感性乳剤層を各々少なくとも一つ有する。これらの層の順序は必要に応じて任意に与えられる。敏感性乳剤層にアンチカブリ剤を、敏感性乳剤層にマゼンタ形成カブリ剤を、有感性乳剤層にイエロー形成カブリ剤をそれぞれ含むのが通常であるが、場合により異なる組合せをとることもできる。

なる組合せをとることもできる。

本発明の感光材料の写真処理には、公知の方法のいずれも用いることができる。処理前には公知のものを用いることができる。処理温度は普通18°Cから50°Cの間に選ばれるが、18°Cより低い温度または50°Cをこえる温度としてもよい。目的に応じて線画像を形成する現像処理（黒白写真処理）あるいは、色画像を形成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれでも適用できる。

カラー現像液は、一般に発色現像主剤を含むアルカリ性水溶液から成る。発色現像主剤は公知の一般芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類（例えば4-アミン-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホアミドエチルアニリン、

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-
 -トキシエチルアニリンなど)を用いることが
 できる。

この他 L. E. A. Mason 著 Photographic
 Processing Chemistry (Focal Press
 刊、1966年)の226~229頁、米特許
 2,193,015号、同2,592,364号、
 特開昭48-64933号などに記載のものを用
 いてよい。

カラー現像液はそのほかアルカリ金属の亜硫酸
 塩、炭酸塩、ホウ酸塩およびリン酸塩の如き pH
 緩衝剤、臭化物、次化物および有機カブリ防止剤
 の如き現像抑制剤ないしカブリ防止剤などを含む
 ことができる。また必要に応じて、硬水軟化剤、
 ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンズルアル
 コール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、
 ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、
 アミン類の如き現像促進剤、色素形成カブラー、
 抑色カブラー、ナトリウムボロハイドライドの如
 きかぶらせ剤、ノーフエニル-3-ピラゾリドン

リアジン2%水溶液30mlを加えた後に、炭酸物
 のpHを6.0に調節してから、三酢酸纖維系フ
 イルムベース上に均一に塗布した。これを試料A
 とする。

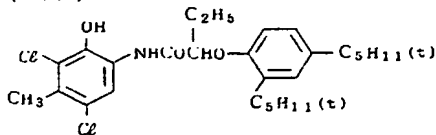
上記カブラー(2)の代りにカブラー(5)、(11)
 を(2)と同モル用い、同じ操作によつてフィルム
 を調製した。これらを各々試料B、Cとする。

また比較のため上記カブラー(2)の代りに比較
 カブラー(101)、(103)、(104)、
 (105)を同モル用い、同じ操作によつてフィ
 ルムを調製した。

これらの試料をD、F、G、Hとする。

またカブラー(102)を5%のアルカリ溶液
 に所量して等モル添加する以外は試料Aと同様に
 して試料Eを調製した。

(101)



特開昭59-164554 (10)

の如き補助現像薬、粘性付与剤、米特許4,0
 83,723号に記載のポリカルボン酸系キレ
 ート剤、西特公開(OLS)2,622,950号
 に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

発色現像後の写真乳剤層は通常の漂白処理をさ
 れる。漂白処理は定着処理と同時に進行されても
 よいし、個別に行なわれてもよい。

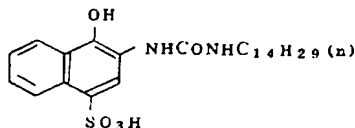
以下、本発明の実施例を掲げて具体的に説明す
 るが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例

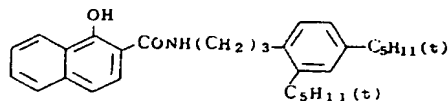
本発明によるカブラー(2)10g、トリオクチル
 ホスフェート10g及び酢酸エチル20mlを50
 °Cに加熱して得られる溶液を、ゼラチン10g
 とドデシルベンゼンスルホン酸0.4gを含む水
 溶液100mlに加えて攪拌し、次いであらかじめ
 加熱してコロイドミルに3回通し、微細に乳化分
 散した。

この乳化物液の全部を塩臭化銀21gとゼラチ
 ン24gとを含む写真乳剤400gに添加し、使
 用剤として4,6-ジクロロ-4'-ヒドロキシト

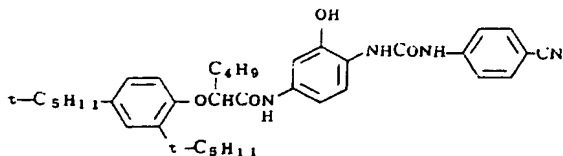
(102)



(103)

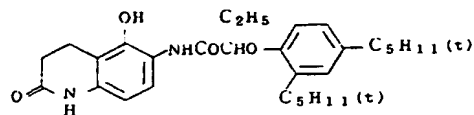


(104)



特開昭56-65,134号記載のカブラー

(105)



特開昭56-104,333号記載のカブラー
これらのフィルムにセンシトメトリ用ウエツ
ジによる感光露光を与え、次の処理を行なつた。

カラー現像処理工程

1. カラー現像 33 °C 3'30"
2. 漂白定着 33 °C 1'30"
3. 水洗 25~30 °C 2'30"

ここで、カラー現像処理工程の各処理液組成は
以下の如くである。

カラー現像液

ベンゾルアルコール	15	ml
ジエチレングリコール	8	ml
エチレンジアミン4酢酸	5	g
亜硫酸ナトリウム	2	g
無水炭酸カリウム	30	g

フィルム試料	カブラー	吸収係数(mμ)
A	(2)(本発明)	668
B	(5)(本発明)	665
C	(11)(本発明)	670
D	(101)(比較)	652
E	(102)(比較)	660
F	(103)(比較)	684
G	(104)(比較)	676
H	(105)(比較)	632

第1表

次に現像後のフィルムの堅牢性の試験を行な
つた。試料を100 °Cで暗所に6日間放置した
ときの堅牢性、60 °Cで70%RHの暗所に6
週間放置したときの堅牢性、並びにキセノン試験

特開昭59-164554(11)

ヒドロキシルアミン硫酸塩	3	g
臭化カリウム	0.6	g
4-アミノ-N-エチル- N-(β-メタンスルホン アミドエチル)-モートル イジンスルホン酸塩モノハ イドレート	5	g
水を加えて	1ℓ	(pH10.2)

漂白定着液

エチレンジアミン4酢酸	2	g
エチレンジアミン4酢酸		
第2鉄塩	40	g
亜硫酸ナトリウム	5	g
チオ硫酸アンモニウム	70	g
水を加えて	1	ℓ

処理後に得られた試料について、それぞれの吸
収スペクトルを測定したところ、第1表のごとき
結果が得られた。

器(10万ルクス)で6日間光を当てたときの
堅牢性を夫々初濃度1.0における濃度低下率で
示すと第2表のようになった。

フィルム試料	カ プ ラ ー	100°C 6日間	60±70%RH 6週間	光(キセノン) 6日間
A	(2)(本発明)	2%	2%	8%
B	(5)(本発明)	1%	1%	6%
C	(11)(本発明)	2%	3%	7%
D	(101)(比較)	6%	19%	45%
E	(102)(比較)	3%	11%	25%
F	(103)(比較)	25%	20%	35%
G	(104)(比較)	4%	4%	50%
H	(105)(比較)	2%	2%	10%

表 2

特開昭59-164554(12)

以上、構造の異なる比較カプラーで示すように生成する色画像のスペクトルがカラー写真の色再現上好ましい(650~686nm)シアンカプラー〔比較カプラー(101)、(102)、(103)、(104)〕は色画像の堅牢性、特に光に対する堅牢性が悪く、一万色画像の堅牢性の著しく良い比較カプラー(105)は色画像の吸収が短波すぎるという欠点を有していた。ところが本発明のカプラーは、カラー写真の色再現上好ましい吸収を有しなおかつ、混濁、光のいずれの堅牢性もよいというすぐれた性能を有していることが明らかである。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

手続補正書

昭和58年4月14日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特願第37905号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
 名 称 (520)富士写真フイルム株式会社
 代表者 大 西 實

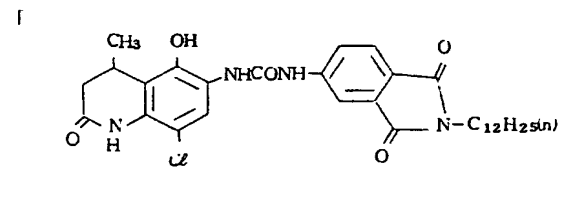
連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 富士写真フイルム株式会社 東京本社
 電話 (405) 2537

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

- 1) 第3頁15行目の「好ましいもの」の後に「で」を挿入する。
- 2) 第16頁の「化合物(17)」を



と補正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.